

L'origine des couleurs dans les premières photographies couleur d'Edmond Becquerel

Résumé L'image photochromatique produite par Edmond Becquerel en 1848 constitue la première photographie couleur. Depuis lors, l'origine des couleurs de ces images n'a cessé d'interroger photographes et chercheurs et a été sujet à controverse, les scientifiques du XIX^e siècle s'opposant sur sa nature pigmentaire ou interférentielle. Peu d'études expérimentales ont essayé de trancher la question. Une hypothèse plasmonique, s'appuyant sur les résultats d'expériences de spectroscopie et de microscopie électronique, est proposée dans cet article pour expliquer l'origine des couleurs de ces images photochromatiques.

Mots-clés Photographie couleur, image photochromatique, Edmond Becquerel, microscopie électronique, plasmons.

Abstract **The origin of the colours in the Edmond Becquerel's first colour photographs**

The photochromatic image produced by Edmond Becquerel in 1848 constitutes the first color photograph ever produced. Since then, the origin of the colours of these images never ceased to question photographers and researchers. While the controversy focused on a pigmentary or interferential origin as early as the 19th century, few experimental studies have tried to resolve the issue. A plasmonic hypothesis to explain the origin of the colours of photochromatic images based on the results of spectroscopy and electron microscopy experiments is presented in this paper.

Keywords Colour photography, photochromatic image, Edmond Becquerel, electron microscopy, plasmons.

En 1848, Edmond Becquerel réussit à fixer, sur une couche sensible composée de *sous-chlorure d'argent*, les couleurs du spectre solaire décomposé par un prisme ; cette découverte conduira à la production des premières photographies couleur. Pour expliquer l'origine de ces couleurs, deux camps se sont opposés : les partisans d'une hypothèse pigmentaire et ceux d'une hypothèse interférentielle. Pour mieux appréhender la nature de ces colorations, le procédé Becquerel a été répliqué en laboratoire et des échantillons ont été réalisés. Les propriétés optiques des couches sensibles et colorées ont été caractérisées en spectroscopie UV-visible et mises en relation avec leurs compositions chimiques et leurs morphologies, de l'échelle micro- à nanométrique, ont été étudiées en microscopie électronique. La grande sensibilité des échantillons aux faisceaux photoniques (UV-visible et rayons X) et électroniques a imposé un développement méthodologique afin de comprendre et de limiter les effets de sonde. Les résultats de cette caractérisation permettent de réfuter l'origine interférentielle des couleurs, hypothèse qui prévaut dans la littérature depuis la fin du XIX^e siècle. Les couches sensibles et colorées sont constituées de grains de chlorure d'argent micrométriques décorés de nanoparticules d'argent qui sont responsables de l'absorption dans le visible par résonance de plasmons⁽¹⁾ de surface. Ceci conduit à proposer une origine plasmonique des couleurs.

Les premières photographies couleur

Les premiers procédés photographiques, dans les années 1830, sont incapables de restituer la couleur, et pour de nombreux scientifiques comme François Arago : « *Ce problème sera résolu le jour où l'on aura découvert une seule et même substance que les rayons rouges coloreront en rouge, les rayons bleus en bleu etc.* » [1]. Les recherches s'attachent donc à identifier une substance caméléon capable d'enregistrer et de restituer toutes les longueurs d'ondes de la lumière. La *lunea cornea*

(aujourd'hui chlorure d'argent) suscite alors de grands espoirs. S'il est connu que celle-ci noircit au Soleil – propriété qui sera mise à profit pour réaliser des tirages photographiques monochromes sur papier –, Johann Thomas Seebeck observe qu'un papier imprégné de chlorure d'argent prend une teinte particulière selon la couleur de la lumière à laquelle il est exposé [2]. Ainsi, il vire au bleu sous une lumière bleue, parfois au jaune sous une lumière jaune et au rose exposé à la lumière rouge. Le chlorure d'argent pourrait donc jouer ce rôle de substance caméléon conservant la couleur de la lumière à laquelle elle est exposée ! C'est l'avis de John Herschel qui écrit à propos du chlorure d'argent : « *Another and highly important practical conclusion which seems to be pointed to by this experiment, is the possible future production of naturally coloured photographic images* » [3].

Dans le cadre de ses recherches sur la lumière, Edmond Becquerel, alors aide naturaliste au Muséum, travaille dans cette direction et élabore un procédé. La première étape consiste à photosensibiliser une plaque d'argent. Il essaye plusieurs méthodes, soit par exposition à des vapeurs de chlore, soit par immersion dans une solution de chlorure de cuivre ou par électrochimie. Une couche sensible se forme de ce que l'on nomme alors « sous-chlorure d'argent ». Cette plaque sensible est exposée derrière un prisme qui diffracte la lumière solaire. Becquerel relate qu'après l'exposition, il « *aperçut comme un souvenir du spectre fixé sur la lame et dont les nuances correspondaient exactement aux parties lumineuses de même couleur du spectre solaire ; la place où le rouge avait frappé était rouge pâle, le jaune était jaune, le bleu, bleu, etc.* » [4]. Ces résultats sont transmis à l'Académie des sciences le 28 janvier 1848 [5]. Il dénomme « *images photochromatiques* » les photographies en couleur obtenues par ce procédé. Malgré tous les espoirs suscités par le procédé de Becquerel et les efforts de Niépce de Saint-Victor pour l'améliorer, les temps d'exposition sont trop longs (quelques heures) et les images s'effacent à la lumière.

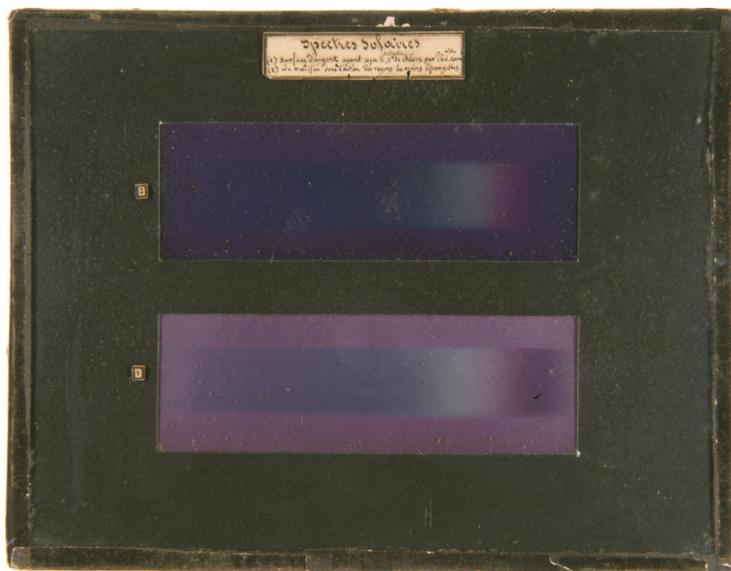


Figure 1 - Edmond Becquerel, *Spectres solaires*, 1848, images photochromatiques, musée Nicéphore Niépce, Chalon-sur-Saône. Ces deux reproductions de spectres solaires ont été obtenues sur deux plaques sensibles préparées par électrochimie : celle du haut n'a pas subi d'étape de pré-exposition aux rayons infrarouges, contrairement à celle du bas comme décrit dans le cartouche.

Becquerel délaisse les recherches sur ce sujet en 1854. Il nous reste aujourd'hui, malgré tout, des images du spectre solaire de Becquerel (figure 1) et des clichés de Niépce de Saint-Victor, conservés à l'abri de la lumière, dans les collections du Conservatoire national des arts et métiers, du musée Nicéphore Niépce et du Muséum national d'Histoire naturelle. Les couleurs ont perduré après plus de cent cinquante ans.

La question de l'origine des couleurs

Cependant, l'origine des couleurs de ces images photochromatiques n'a cessé d'intriguer les scientifiques. Edmond Becquerel reste d'abord circonspect : « *Maintenant, comment doit-on expliquer ce fait, vraiment étonnant, d'une impression photographique du spectre solaire avec des couleurs qui rappellent les siennes ? Je l'ignore...* » [6]. Deux hypothèses s'opposent alors : celle d'une origine pigmentaire contre celle d'une origine interférentielle des couleurs.

E. Becquerel, puis son fils Henri, penchent pour une origine pigmentaire avec Abney [7]. Les colorations que ce dernier produit selon un principe similaire dans une couche de collodion sont visibles aussi bien en lumière réfléchie qu'en lumière transmise, plaidant ainsi en faveur de l'origine pigmentaire. Les physiciens Rayleigh et Zenker suggèrent une origine

interférentielle [8]. Dans son ouvrage *Lerhrbuch der photochromie, Photographie in natürlichen Farbe* de 1868 [9], Zenker suppose que lors de la prise de vue, la lumière est réfléchie par la couche d'argent sous-jacente ; il se crée alors une onde stationnaire quand l'onde réfléchie interfère avec l'onde incidente. Ces ondes stationnaires provoquent la formation de lames minces d'argent métallique espacées de la moitié de la longueur d'onde. On trouve ici clairement formulée l'idée même de la photographie couleur interférentielle qui sera développée par Lippmann en 1891. Pour Wiener [10], l'hypothèse interférentielle ne suffit pas à expliquer l'origine des couleurs dans les images photochromatiques : il s'agit d'une combinaison entre interférences et formation de pigments. La question n'ayant pas été réexaminée à l'aube du XXI^e siècle, une recherche a été conduite au Centre de recherche sur la conservation [11-12].

La réplique des images et leur analyse

Le procédé a d'abord été répliqué en suivant les indications de Becquerel afin d'obtenir des échantillons de diverses couleurs qui ont été caractérisés optiquement, chimiquement et morphologiquement. L'objectif était d'appréhender d'éventuelles variations de compositions élémentaires, d'espèces chimiques ou de structures fines qui puissent expliquer les couleurs. La difficulté majeure réside dans la grande sensibilité de ces images aux photons (UV-visible et X), ainsi qu'aux électrons qui peuvent conduire à des modifications de structure ou de composition en cours d'analyse. Une étude préalable approfondie des effets de sonde fut nécessaire pour parvenir à s'affranchir de ces effets. La morphologie, c'est-à-dire l'organisation relative des matériaux formant l'image (argent et chlorure d'argent) au sein des couches, a été caractérisée en vue plane et sur des coupes par microscopie électronique (figure 2) associée à des spectroscopies électronique et de rayons X. L'absence de périodicité dans la morphologie des couches colorées, étudiées en vue plane et en coupe transversale (figure 2), ainsi que l'absorption dans le visible caractéristique de la longueur d'onde d'exposition ont permis d'infirmer l'hypothèse interférentielle.

Il restait alors à vérifier l'hypothèse pigmentaire formulée par Abney et Carey Lea [13] où un composé, appelé photochlorure d'argent, aurait la propriété de changer de degré d'oxydation, et ainsi de couleur, lors de l'exposition à un rayonnement visible ; ce changement serait dépendant de la longueur d'onde d'exposition [14]. Cependant, nous avons montré que les espèces chimiques restent identiques quelles que soient les couleurs.

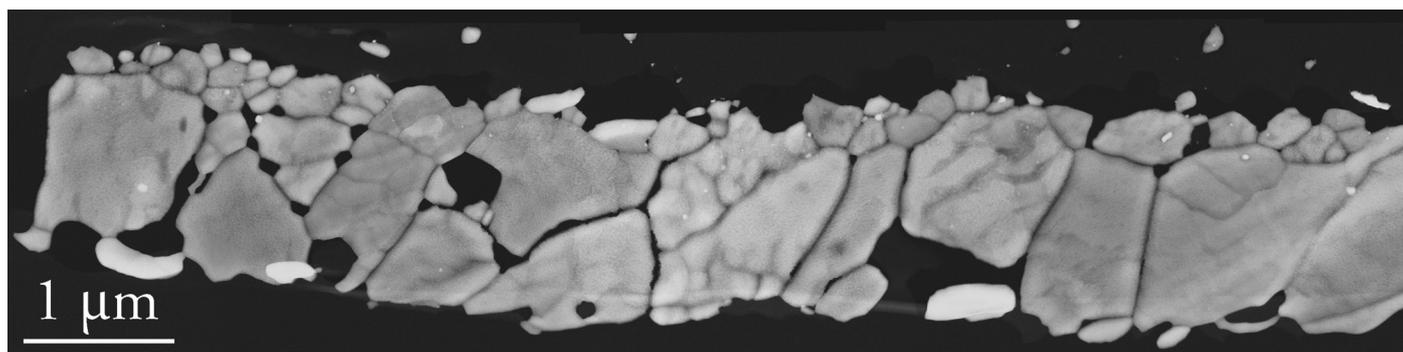


Figure 2 - Vue en coupe transversale en STEM-HAADF de la couche de sous-chlorure d'argent d'un échantillon bleu (JEOL 2100FEG, 200 kV, STEM-HAADF, taille de sonde 0,2 nm, diaphragme 50 μm ; série d'images à 50 k raboutées).

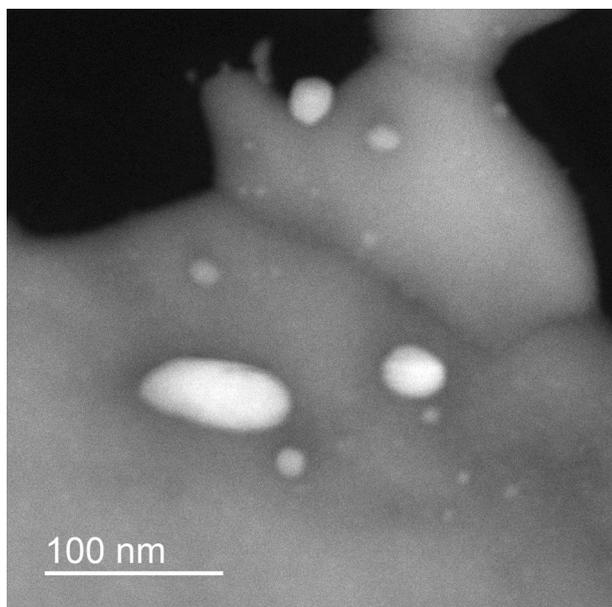


Figure 3 - Détail d'un échantillon bleu en coupe transversale en STEM-HAADF. Les nanoparticules d'argent apparaissent en blanc sur cette image présentant un contraste chimique (JEOL 2100FEG, 200 kV, STEM-HAADF, taille de sonde 0,2 nm, diaphragme 50 μm).

L'hypothèse plasmonique

Ayant écarté les deux hypothèses formulées au XIX^e siècle, il restait à évaluer le rôle des nanoparticules d'argent décelées dans les couches sensibles. Ces nanoparticules de 15 à 150 nm de diamètre pourraient être responsables des couleurs en absorbant sélectivement certaines gammes de longueur d'onde (figure 3). Cette hypothèse a été formulée une première fois en 1910 [15], peu de temps après la publication de la théorie de Gustav Mie (1868-1957) [16]. Les cortèges de nanoparticules d'échantillons sensibles et colorés ont été observés en microscopie électronique en transmission (TEM, « transmission electron microscopy »). L'étude statistique en microscopie électronique en transmission à balayage-imageur en champ sombre avec détecteur annulaire à grand angle (STEM-HAADF, « scanning transmission electron microscopy-high-angle annular dark-field ») montre que les cortèges de nanoparticules d'argent sont caractéristiques des couleurs des échantillons ; l'exposition à une lumière colorée agirait donc sur les nanoparticules en modifiant leur nombre, leur localisation et leurs distributions de taille et de forme. Par exemple, nous avons vu qu'un échantillon bleu présentait un grand nombre de petites nanoparticules (< 30 nm) incluses dans les grains d'AgCl. Les propriétés plasmoniques des nanoparticules ont été explorées en utilisant la spectroscopie de perte d'énergie des électrons en pertes proches mise en œuvre dans un microscope électronique en transmission (TEM) [17], qui permet de cartographier les plasmons d'une nanoparticule dans son environnement [18]. Pour chaque type de nanoparticule, il a été possible d'étudier la diversité des modes de résonance existants qui couvrent une grande partie de la gamme du visible.

Ces travaux ont permis d'expliquer certains aspects de la coloration des images photochromatiques dans le cadre de l'hypothèse plasmonique et d'écarter les hypothèses interférentielle et pigmentaire. Cette origine de la couleur explique la difficulté à fixer les couleurs de façon stable à la lumière et les échecs rencontrés par Becquerel puis Niépce de Saint-Victor pour éviter que ces images ne disparaissent au cours

de leur exposition. Il faudra une approche pragmatique s'appuyant aussi bien sur les lois de la physique et de la chimie que sur celles de la physiologie pour enfin disposer de procédés de photographie couleur qui répondent aux aspirations du public avec les plaques autochromes, mais ce sera seulement cinquante ans plus tard.

Cette recherche a pu être conduite grâce aux soutiens (par ordre chronologique) du programme Convergence de Sorbonne Universités, de l'Université Paris Sciences et Lettres via le programme doctoral SACRe (Sciences, Art, Création, Recherche), de l'Observatoire des Patrimoines de Sorbonne Universités dans le cadre d'un programme collaboratif pour la microscopie électronique en transmission avec N. Menguy de l'IMPIC, et du réseau METSA du CNRS pour la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

(1) Oscillations collectives des électrons libres dans des nanostructures métalliques pouvant résulter en une absorption sélective dans le visible.

[1] Arago F., Rapport de M. Arago sur le daguerréotype, lu à la séance de la Chambre des députés, le 3 juillet 1839, et à l'Académie des sciences, séance du 19 août, Paris, Bachelier, 1839, p. 53 (<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1231630/f55.image>, consulté en juin 2019).

[2] Von Goethe J.W., Zur Farbenlehre; zweiter band, Tübingen, 1810, p. 716-723 (https://books.google.at/books?id=7UY7AAAAcAAJ&printsec=frontcover&hl=de&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false, consulté en juin 2019).

[3] Herschel J.F.W., On the chemical action of the rays of the solar spectrum on preparations of silver and other substances, both metallic and non-metallic, and on some photographic processes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1840, 130, p. 18.

[4] Becquerel E., *La lumière, ses causes et ses effets*, Fermin Didot, Paris, 1859, p. 211.

[5] Correspondance d'Edmond Becquerel à l'Académie des sciences, Collection du Musée Nicéphore Niépce.

[6] Becquerel E., Reproduction des couleurs par l'action de la lumière, Chap. IV, in *La Lumière, ses causes et ses effets, Tome 2 : Effets de la lumière*, F. Didot frères, fils et Cie, Paris, 1867, p. 458.

[7] Abney Sir W. de W., On the production of coloured spectra by light, *Proceedings, Royal Society of London*, 1879, 29, p. 190.

[8] Strutt J.W. (Lord Rayleigh), On the maintenance of vibrations by forces of double frequency, and on the propagation of waves through a medium endowed with a periodic structure, *Phil. Mag.*, 5.5, 24(147), Aug. 1887, p. 145. (<http://optoelectronics.eecs.berkeley.edu/LordRayleighA.pdf>, consulté en juin 2019).

[9] Zenker W., *Lehrbuch der photochromie, Photographie der Natürlichen Farbe, Gelbsterlag des Versassers*, Berlin, 1868.

[10] Clerc L.P., *La photographie des couleurs*, Gauthier-Villars, Masson, Paris, 1900 (<http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?12KE210/134/100/223/0/0>, consulté en juin 2019).

[11] Languille M.-A., Gervais C., Lavédrine B., Early photographic processes and new scientific challenges: scrutinizing Herschel and Becquerel processes, *Proceedings International conference « Current research on photography »*, Saint-Petersbourg, Russie, 2014.

[12] de Seauve V., À l'origine des couleurs des images photochromatiques d'Edmond Becquerel : étude par spectroscopies et microscopies électroniques, Thèse de doctorat de l'Université PSL préparée à l'École Normale Supérieure, Centre de recherche sur la conservation, dans le cadre du programme doctoral Sciences, Arts, Création, Recherche (SACRe), 2018.

[13] Carey Lea M., On red and purple chloride, bromide and iodide of silver; on heliochromy and on the latent photographic image, *Am. J. Sci.*, 1887, 33(197), p. 349 (<https://doi.org/10.2475/ajs.s3-33.197.349>).

[14] de W. Abney W., The acceleration of oxidation caused by the least refrangible end of the spectrum, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1878, 27(185-189), p. 291 (<https://doi.org/10.1098/rspl.1878.0050>).

[15] Lüppo-Cramer H., Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren, in *Ausführliches Handbuch der Photographie*, 3^e éd., vol. 2, W. Knapp, Halle a.S. (ed.), 1927.

[16] Mie G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.*, 1908, 330(3), p. 377 (<https://doi.org/10.1002/andp.1908330302>).

[17] Kociak M. et al., Seeing and measuring in colours: electron microscopy and spectroscopies applied to nano-optics, *C. R. Phys.*, 2014, 15(2-3), p. 158 (www.stem.lps.u-psud.fr/sites/default/files/1-s2.0-S1631070513001515-main_3.pdf).

[18] Kociak M., Stéphane O., Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(11), p. 3865 (<https://doi.org/10.1039/c3cs60478k>).

Bertrand LAVÉDRINE*, professeur du Muséum national d'Histoire naturelle, Marie-Angélique LANGUILLE*, ingénieure de recherche au CNRS, et Victor de SEAUVE, chercheur associé, Centre de Recherche sur la Conservation, Muséum national d'Histoire naturelle, Ministère de la Culture, CNRS, Paris.

* lavedrin@mnhn.fr; marie-angelique.languille@mnhn.fr